

УДК 669.782, 001.891.53

Analytical Investigations of Silicon Production Raw Materials and Products

**Nina V. Nemchinova^a, Andrey A. Tyutrin^{a*},
Yuliya V. Sokolnikova^{a,b} and Tatiana T. Fereferova^c**

^a *Irkutsk National Research Technical University
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russia*

^b *Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS
1A Favorskogo Str., Irkutsk, 664033, Russia*

^c *“Kremniy” CJSC
1 Yuzhnaya Str., Shelekhov, Irkutsk region, 666034, Russia*

Received 27.02.2017, received in revised form 12.03.2017, accepted 23.03.2017

The paper presents the results of analytic investigations of raw materials, silicon and slags of carbothermic process executed by various methods. The analytical techniques: both direct and with sample decomposition have been applied at the Institute of Geochemistry in Irkutsk, Russia to determine the contents of element impurities in quartz raw materials and different types of silicon. These are atomic emission spectrometry (AES), X-ray fluorescence analysis (XRF), AES with concentration and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Compared analytical results obtained with different methods agree quite well. At the Department of Metallurgy of Non-Ferrous Metals of Irkutsk State Technical University metallographic investigations carried out using a microscope “Olympus GX-51” in the reflected light. In studying the microstructure of silicon metal the intermetallic inclusions were found which are located along the grain boundaries. Slags analysis showed that they contain silicon, that is the reason for its loss during melting. The article also presents the results of chemical analysis of technical, refined silicon and slag samples, obtained in the laboratory of “Kremniy” CJSC using XRF and chemical gravimetry.

Keywords: silicon, quartz raw materials, slags, atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, metallography, X-ray fluorescence analysis, gravimetry.

DOI: 10.17516/1998-2836-0004.

Аналитические исследования сырья и продуктов кремниевого производства

**Н.В. Немчинова^а, А.А. Тютрин^а,
Ю.В. Сокольников^{а,б}, Т.Т. Фереферова^в**

*^аИркутский национальный исследовательский
технический университет*

Россия, 664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83

^бИнститут геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А

^вЗАО «Кремний»

Россия, 666034, Иркутская область, Шелехов, ул. Южная, 1

В работе представлены результаты аналитических исследований химического состава рудного сырья, кремния и шлаков карботермического процесса, выполненных с помощью различных методов анализа. Для оценки качества исходного кварцевого сырья и различного типа кремния по уровню содержания элементов-примесей в ИГХ СО РАН применяют такие методики на основе прямых методов анализа, как атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), а также методики с предварительной химической пробоподготовкой, как АЭС с концентрированием примесей на угольном порошке и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Показана удовлетворительная сходимость результатов при использовании различных методов. На кафедре металлургии цветных металлов ИРНИТУ выполнены металлографические исследования в отраженном свете с помощью микроскопа «Olympus GX-51». При изучении микроструктуры кремния металлургических марок были зафиксированы интерметаллические включения, расположенные по границам зерен. Анализ шлаков показал содержание в них кремния, что является причиной его потерь в процессе плавки. В статье также представлены результаты определения химического состава образцов технического, рафинированного кремния и шлаков, полученные в лаборатории ЗАО «Кремний» методами РФА и химического гравиметрического анализа.

Ключевые слова: кремний, кварцевое сырье, шлаки, атомно-эмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, металлография, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, гравиметрия.

Введение

Металлургическая отрасль России является конкурентоспособной благодаря наличию богатой минерально-сырьевой и энергетической баз, значительного практического опыта реализации комплексных проектов, существующего практического опыта системы подготовки инженеров и кадров высшей квалификации [1]. Среди перспективных научно-исследовательских и производственных проектов можно отметить разработки технологий получения особо чи-

стого кремния, новых сплавов с улучшенными свойствами, используемых в авиа-, машиностроении и других отраслях промышленности.

Кремний металлургических марок (иностранный название «metallurgical grade silicon (MG-Si)») в России производят на двух предприятиях, входящих в ОК «РУСАЛ»: ЗАО «Кремний» (Иркутская обл., г. Шелехов) и ООО «СУАЛ-Кремний-Урал» (Свердловская обл., г. Каменск-Уральский). Восстановление кремния из кремнеземсодержащего сырья (кварца, кварцита) происходит в рудно-термических печах (РТП) углеродом восстановителей [2-5]. Получаемый по данной технологии кремний содержит примеси, для снижения которых в промышленных условиях на ЗАО «Кремний» проводят окислительное рафинирование с получением продукта, содержащего 99,3-99,5 % мас. Si (согласно ТУ 1711-004-49421724-16). Комплексная операция очистки кремния направлена на снижение содержания в нем основных примесей (Al, Ca, Ti), а также удаление включений шлака [6].

Основными источниками поступления примесей в кремний при плавке служат сырьевые материалы (кварцит, углеродистые восстановители) [4, 6]. Оптимизация технологии получения кремния с целью повышения извлечения целевого продукта и повышения его качества неразрывно связана с исследованием фазовых превращений составляющих шихты в процессе плавки. В современных условиях это осуществляется на основе исследования состава и физико-химических свойств материалов с использованием различных инструментальных методов анализа. Их возможности позволяют комплексно изучить структуру, состав и свойства исходного сырья (кварца, кварцита, восстановителей), основных продуктов карботермического процесса (технического кремния) и рафинирования (рафинированного кремния), а также побочных продуктов (печного, рафинировочного шлаков, пыли и шлама газоочистки).

Анализируемые объекты разнообразны по составу и уровню содержания примесей (от 10^{-10} до 10^{-1} % мас. и даже процентов). Контроль за содержанием примесей в изучаемых материалах осуществляется согласно нормативным документам (ГОСТ 26239.0-84 – ГОСТ 26239.3-84, ТУ 5726-002-11496665-97 и др.).

Для определения элементного состава различных сортов кремния и кварцевого сырья применяют методы нейтронно-активационного анализа (НАА), РФА, атомно-абсорбционную спектрометрию (ААС) с пламенной и электротермической атомизацией, АЭС с различными источниками возбуждения излучения, масс-спектрометрию (МС) с разными источниками ионизации, методы спектрофотометрии (СПФ) или колориметрии, а также пламенную фотометрию (ПФ) [7-9]. При исследовании технического и рафинированного кремния, помимо определения содержания элементов, изучают фазовый состав и поверхность материала [10].

С помощью НАА можно определять содержание более 50 примесей на уровне 10^{-7} - 10^{-14} % мас., однако этот метод дорогой и малодоступный. Метод РФА характеризуется более высокими пределами обнаружения и используется для оценки состава металлургического кремния. При анализе методом ААС лучшие результаты обеспечиваются в случае использования электротермического атомизатора. Анализ с помощью АЭС выполняют как в прямом варианте, так и с химическим концентрированием примесей на коллекторе, пленке или в электроде. Пределы обнаружения около 40 примесей составляют 10^{-5} - 10^{-8} % мас. [7, 8].

В последнее время благодаря высокой чувствительности, возможности многоэлементного определения примесей в широком интервале концентраций и хорошей воспроизводимости результатов активно применяют методы МС и АЭС с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС и АЭС-ИСП) [8, 9].

Преимуществом прямых методов анализа твердых проб (НАА, АЭС, РФА) перед методами с химической пробоподготовкой являются меньшие временные затраты и возможность контроля потерь микроэлементов или заражения проб. Но при этом прямые методы ограничиваются более высокими по сравнению с методами с предварительным концентрированием пределами обнаружения за счет высокого уровня фона, эффекта «памяти» приборов и контрольного опыта. Также для некоторых методов анализа маленькие навески могут быть непредставительными, а при определении ультрамалых концентраций аналитов не всегда имеются стандартные образцы состава.

Требованиями к методам с предварительной пробоподготовкой (ИСП-МС, АЭС-ИСП, ААС, СПФ, ПФ) являются полный перевод в раствор определяемых элементов и обеспечение низкого уровня контрольного опыта.

Исследование химического состава анализируемых объектов в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (ИГХ СО РАН)

В ИГХ СО РАН более 15 лет занимаются вопросами разработки и усовершенствования методик определения элементного состава сырьевых материалов, продуктов производства кремния металлургических марок, а также мультикремния [11-13].

При исследовании данных объектов используется комплекс аналитических методик [12]. Для обзорного анализа исходных продуктов применяют методы РФА и дуговую АЭС; для анализа чистых материалов – АЭС с химическим концентрированием примесей и ИСП-МС; для контроля содержания примесей щелочных металлов – ПФ.

Подробнее остановимся на методике определения массовых долей примесей (В, Р, Li, Na, К, Al, Fe, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Zr) методом ИСП-МС с использованием масс-спектрометра высокого разрешения с двойной фокусировкой Element 2 (Finnigan MAT, Германия). Операционные условия: мощность ВЧ генератора 1150 Вт; распыляющий поток газа Ar 1 л/мин, охлаждающий поток Ar 16 л/мин, плазмообразующий поток Ar 0,86 л/мин; кварцевая распылительная камера; концентрический распылитель Meinhard (300 мкл/мин). Сигнал регистрировали в режимах среднего ($M/\Delta M = 4000$) и высокого ($M/\Delta M = 10000$) разрешений (M – масса изотопа (а.е.м.); ΔM – разность масс изотопов).

Для снижения возможных загрязнений определяемыми примесями все операции пробоподготовки проводили в специальном помещении для работы с чистыми веществами, использовали посуду из полимерных материалов и сверхчистые реагенты: фтористоводородную и азотную кислоты Supra pure и Ultra pure (Merck, Германия); деионизованную воду с удельным сопротивлением $>18,2$ МОм/см (Millipore, Франция).

Градуировку выполняли по многоэлементным стандартным растворам CLMS-2 и CLMS-4 (Spex, США), ICP solution X Certipur (Merck, Германия) и IQC-026 (Ultrascentific, США), ГСО 7260-96 состава фосфат-ионов (Россия) с концентрацией аналитов от 0,005 до 100 нг/мл. Внутренним стандартом служил ^{103}Rh (2 нг/мл в растворах).

Кварцевую крупку готовили термодроблением: предварительно промытые 10%-м раствором HCl куски кварцита нагревали в муфельной печи до температуры 900 °С, охлаждали в деионизованной воде и после сушки выделяли фракции 100-400 мкм. Для более глубокого обогащения образцы дополнительно прокаливали и проводили химическое травление.

К пробам (0,2-0,5 г) добавляли 1%-й раствор маннита для исключения потерь бора и смесь кислот HF и HNO₃. Растворение выполняли в однокамерных автоклавах (АНКОН-АТ-2, Россия) при температуре 160-180 °С. Основу проб отгоняли в виде SiF₄ в процессе выпаривания растворов с HF при температуре 60-80 °С. Примеси растворяли в 2%-й азотной кислоте. Перед измерением полученные растворы проб разбавляли для ослабления взаимного влияния элементов, сохраняя созданную кислотность.

Пределы обнаружения примесей (C_{min}) по данной методике составили 10⁻⁸-10⁻⁵ % мас. Относительная погрешность определения результатов в зависимости от аналита составила от 4 до 45 %. Правильность результатов подтверждали с помощью эталонных образцов кварцевых концентратов сортов ЮТА (UNIMIN, США), стандартных образцов предприятия (СОП) состава кремния (ЗАО «Кремний», г. Шелехов), а также сравнением результатов с данными, полученными другими методами или методом добавок.

Ниже приводятся данные анализа проб кремния с ЗАО «Кремний» и кварцита месторождения «Бурал-Сарьдаг» (Республика Бурятия), полученные при использовании научного оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН (табл. 1, 2).

Как видно из таблиц 1 и 2, используемые методики позволяют надежно оценивать качество исследуемых объектов кремниевого производства в широком диапазоне концентраций примесей (от 1·10⁻⁸ % мас. до процентов).

Таблица 1. Результаты анализа проб кремния, полученные различными методами

Элемент	Массовая доля аналита, 10 ⁻⁴ % мас.				
	ИСП-МС (n=3)	ПК АЭС	АЭС	ААС	РФА
B	69±5	70	–	–	–
Mg	27±4	–	23	–	–
Al	2398±278	1500	3000	2208	2330
Ca	707±81	2000	690	604	670
Ti	392±57	380	396	397	300
V	128±32	132	120	–	108
Cr	11±2	8	9	8	<10
Mn	160±17	120	137	143	160
Fe	4869±239	4500	6300	4900	4740
Co	8±1	9	18	9,5	–
Ni	55±4	100	55	68	81
Cu	27±2	30	38	25,8	32
Zn	6,1±1,9	<20	–	4,4	–
Zr	137±32	120	144	–	134

Примечание: прочерк – нет данных. Анализ выполнен методами: ИСП-МС – Ю.В. Сокольников, АЭС – И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова, ААС – О.А. Пройдакова, РФА – Е.В. Чупарина.

Таблица 2. Пределы обнаружения примесей и результаты анализа контрольного образца кварцевой крупки БС-17

Элемент	Массовая доля аналита, 10 ⁻⁴ % мас.		
	C_{min}	ИСП-МС ($n = 10-20$)	Контрольная методика
Li	0,003	0,10 ± 0,02	0,13 ^{a, b}
B	0,05	0,4 ± 0,2	0,9 ^c ; 0,25 ^b
Na	0,2	4,1 ± 1,0	4,0 ^a ; 3,5 ^b
Mg	0,04	0,9 ± 0,2	0,4-1,3 ^c
Al	0,4	14 ± 4	4,5 ^c -20 ^d
P	0,05	0,6 ± 0,2	1,0 ± 0,3 ^e
K	0,05	2,7 ± 0,5	2,5 ^a
Ca	0,08	3,4 ± 0,7	2,5 ^b ; 2,5-5,3 ^d
Ti	0,03	0,6 ± 0,2	0,8 ^b
V	0,0004	0,030 ± 0,003	<0,1 ^d
Cr	0,005	0,06 ± 0,01	0,05 ^b
Mn	0,005	0,10 ± 0,03	0,06 ^b ; 0,3 ^c
Fe	0,1	6,3 ± 1,3	5,5 ± 1,5 ^c
Co	0,0001	0,004 ± 0,001	<0,5 ^c
Ni	0,001	0,03 ± 0,01	0,07 ^d
Ge	0,0007	1,6 ± 0,1	1 ^c
Zr	0,001	0,8 ± 0,2	0,7 ^c

Примечание: пределы обнаружения рассчитаны по 3s-критерию. Контрольные методики: ^a – ПФ (ИГХ СО РАН, Ю.В. Сокольников); ^b – ИНАА (НЦ им. И.В. Курчатова, г. Москва); ^c – АЭС и ^d – ХАЭС (ИГХ СО РАН, И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова, О.А. Пройдакова); ^e – СПФ (ИГХ СО РАН, Ю.В. Сокольников).

Металлографические исследования

С помощью металлографического анализа микроструктуры возможно проанализировать поверхность образцов кремния и шлаков, выявить наличие различных фазовых включений [10].

На кафедре металлургии цветных металлов Иркутского национального исследовательского технического университета были проведены металлографические исследования образцов кремния и шлака с ЗАО «Кремний» с помощью микроскопа «Olympus GX-51» (Olympus, Япония), оснащенного цифровой камерой Altera20 и предназначенного для получения в отраженном свете светопольных и темнопольных изображений, изображений дифференциального интерференционного контраста (DIC) и изображений в поляризованном свете. Предельное увеличение микроскопа 1000х.

Исследуемые образцы кремния полировали алмазной пастой различной крупности (АСМ 60/40 НОМ, АСМ 20/14 НОМ, АСМ 10/7 НОМ, АСМ 3/2 НОМ) для достижения гладкой и ровной поверхности. Для выявления полной картины микроструктуры металла образцы подвергали травлению. В процессе травления увеличивается контрастность между неоднородными участками поверхности, что позволяет определить фазовый состав слитка, степень его однородности и выявить макро- и микродефекты. В качестве травителя кремние-

вых образцов применяли 40%-й раствор фтористоводородной кислоты, которая воздействует на границы зерен кремния и его сплавов с последующей переполровкой микрошлифов, и травитель Дэша [6].

Наши исследования образцов технического кремния показали, что основная доля металлических примесей, восстановленных из примесных оксидов и поступающих на плавку с сырьевыми материалами, сконцентрирована вне кристалла кремния и образует интерметаллиды (в основном силициды), которые располагаются на границах зерен кремния (рис. 1, 2).

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, выполненного с помощью электронно-зондового микроанализатора Superprobe JXA-8200 (Jeol Ltd., Япония), интерметаллиды имеют следующие химические формулы: FeSi , $\text{FeSi}_{2,4}$, FeSi_2 (часто с содержанием Al, равным 10-12 % мас.); в относительном изобилии присутствуют FeAl_3Si_2 , FeAlTiSi , в меньшем количестве – FeTiSi , $\text{CaFe}_4\text{Al}_4\text{Si}_6$, в незначительном количестве – CaSi_2 . Железо и алюминий могут образовывать интерметаллид Al_5Fe_2 . Титан обычно встречается в виде FeSi_2Ti (и TiSi_2 – в

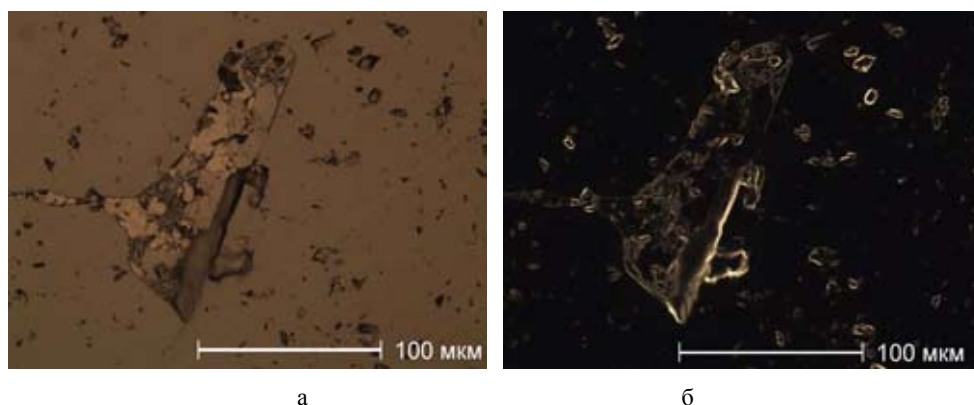


Рис. 1. Включения интерметаллидов в травленном образце технического кремния при увеличении 50х: а – светлое поле; б – темное поле

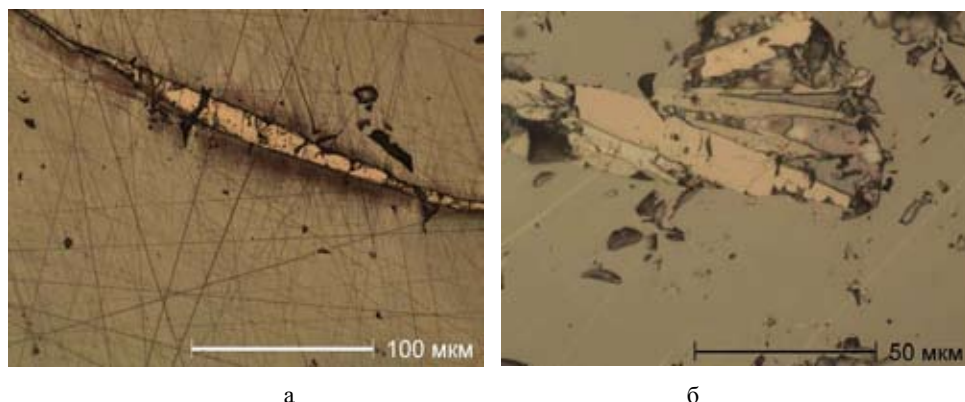


Рис. 2. Включения интерметаллидов в травленном образце технического кремния в светлом поле: а – при увеличении 50х; б – при увеличении 100х

случае значительного содержания титана как примеси в кремнии). Стехиометрическое соотношение титана и алюминия в интерметаллидах переменное. Вероятнее всего, в данном случае имеет место смесь FeSi_2Ti – FeSiAl .

Перед проведением анализа от основного материала печного шлака отрезали кусочки образцов небольшого размера с помощью станка «Labotom-15» (Struers, Дания) и заливали их акриловой смолой марки VersoCit-2 kit (рис. 3). Далее образцы шлифовали и полировали алмазными пастами PD-lubricant на шлифовально-полировальном станке (Tegramin-25, Дания) до достижения гладкой и ровной поверхности (рис. 4).

В ходе металлографического исследования нами были обнаружены крупные и мелкие вкрапления кремния в печном шлаке (рис. 5).

В исследуемых образцах печного шлака было зафиксировано значительное количество вкраплений кремния, запутавшегося из-за значительной вязкости шлака. По степени кислотности (равной 2,8) данный шлак относится к «длинным шлакам» и является особо вязким. Поэтому при выпуске расплава из печи корольки кремния запутываются в нем, вызывая тем самым потери ценного компонента [14].



Рис. 3. Печной шлак с РТП №3

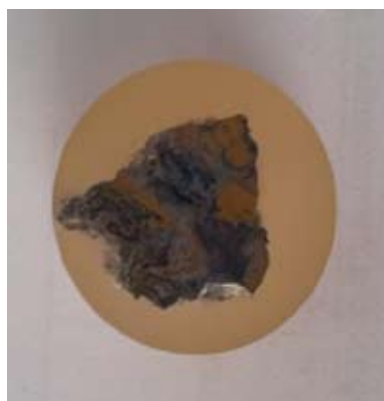
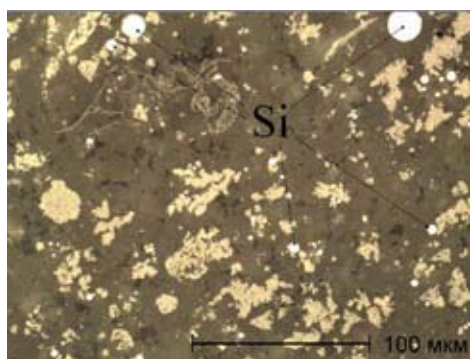
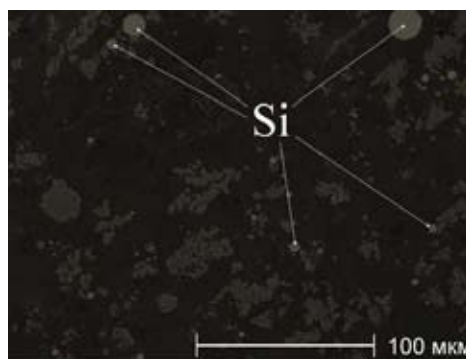


Рис. 4. Микрошлиф печного шлака для металлографических исследований



а



б

Рис. 5. Поверхность образца печного шлака с РТП №3 после планового ремонта при увеличении 20х: а – светлое поле; б – темное поле

При выпуске кремния из РТП печной шлак переходит в расплав, который далее подвергается окислительному рафинированию. Благодаря значительной вязкости часть печного шлака опускается на подину печи и вызывает «зарастание» ванны, оседая на стенках литейного отверстия. Для более полного удаления печного шлака из печи необходимо выдерживать температурный режим, иметь избыток восстановителя в шихте, вести процесс при глубокой посадке электродов.

Исследования химического состава продукции на ЗАО «Кремний»

В лаборатории ЗАО «Кремний» проверку качества кремния до и после окислительного рафинирования, а также анализ шлаков выполняют по аттестованной методике количественного РФА с помощью спектрометра ARL9900 (Thermo Fisher Scientific, США). Для контроля точности результатов используют стандартные образцы предприятия (СОП Si 5-2010, СОП Si3-2000), а также контрольные образцы предприятия. Данным методом в кремнии определяют содержание основных примесей: Fe, Al, Ca, Ti, P (табл. 3), а также Mn, Cr, Cu, V, Ni, Zn (по требованию потребителей).

Исследование состава печного и рафинировочного шлаков проводят методом полук количественного РФА [15]. Состав оксидов рассчитывают по градуировочным графикам, построенным на основе данных анализа СОПов ЗАО «Кремний». Погрешность определения составляет до 30 % отн., что не позволяет выполнить фазовый анализ.

Для анализа содержания карборунда в шлаках применяют химический гравиметрический метод, где навески шлака обрабатывают смесью кислот и затем взвешивают нерастворившийся осадок карбида кремния (табл. 4).

Как видно из данных таблицы 4, рафинировочный шлак в основном состоит из оксида кремния; содержание карборунда значительно ниже. Основные примеси (Ca, Al) при окислительном рафинировании из расплава переходят в шлак в виде оксидов. Содержание железа в шлаке незначительное ввиду низкого его сродства к кислороду.

Таблица 3. Результаты РФА образцов кремния

№ РТП	№ плавки	Содержание элементов, % мас.				
		Fe	Al	Ca	Ti	P
2	201 02	0,22	0,85	1,27	0,032	0,0019
	201p2	0,21	0,21	0,012	0,033	0,0024
3	301 02	0,23	0,83	1,30	0,030	0,0018
	301p2	0,23	<0,05	<0,005	0,036	0,0018
6	60102	0,22	0,67	0,99	0,027	0,0016
	601p2	0,21	0,11	<0,005	0,031	0,0002
6	60103	0,22	0,61	0,87	0,027	0,0017
	601p3	0,21	0,14	<0,005	0,027	0,0017

Примечание: p – проба после рафинирования.

Таблица 4. Данные анализа химического состава рафинировочного шлака

№ плавки	Содержание компонентов, % мас.					
	SiC	SiO ₂ *	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Прочие
201p2	2,3	77	12	7,6	0,12	0,98
301p2	0,86	92	3,5	2,8	0,086	0,754
601p2	2,2	87	5,1	5,2	0,079	0,421
601p3	1,5	87	6,2	5,1	0,089	0,111

Примечание: * – суммарное содержание Si и SiO₂ в пересчете на SiO₂.

Заключение

Полученные результаты аналитических исследований образцов кварцевого сырья, готовой продукции и шлаков с ЗАО «Кремний» ОК «РУСАЛ» (г. Шелехов Иркутской области) показывают высокую их информативность.

Для исследования исходного сырья (кварца) и кремния различного вида в ИГХ СО РАН используется комплекс аналитических методик: прямой АЭС и РФА для обзорного анализа; ХАЭС и ИСП-МС после отгонки основы и химического концентрирования примесей для анализа чистых материалов. Совместное применение этих методик позволяет надежно оценивать качество исследуемых объектов по широкому кругу элементов в диапазоне концентраций примесей от $1 \cdot 10^{-8}$ % мас. до процентов.

Металлографическое исследование, проведенное на кафедре металлургии цветных металлов Иркутского национального исследовательского технического университета с помощью микроскопа «Olympus GX-51», позволило выполнить анализ микроструктуры кремния и шлаков. Установлено, что основная доля металлических примесей, восстановленных из примесных оксидов, поступающих в процесс с сырьевыми материалами, сконцентрирована вне кристалла кремния и образует интерметаллиды (в основном силициды). Данные выводы также подтверждаются результатами рентгеноспектрального микроанализа. В исследуемых образцах шлака было зафиксировано значительное количество вкраплений кремния, запутавшегося из-за значительной вязкости шлака, что в свою очередь приводит к потерям ценного компонента.

На ЗАО «Кремний» изучение химического состава кремния до и после окислительного рафинирования на содержание Fe, Al, Ca, Ti, P, Mn, Cr, Cu, V, Ni, Zn выполняют методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Для исследования состава печного и рафинировочного шлаков используют комплексную методику, позволяющую определить содержание основных оксидов с помощью РФА и карбида кремния – химическим гравиметрическим методом.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИГХ СО РАН: д.т.н., г.н.с. И.Е. Васильевой, д.ф.-м.н., с.н.с. Е.В. Шабановой, к.х.н., с.н.с. О.А. Пройдаковой, к.х.н., с.н.с. Е.В. Чупариной, а также сотрудникам НЦ им. И.В. Курчатова за проведение сопоставительных анализов.

Работа выполнена по НИР 11.7210.2017/БЧ в рамках государственного задания Министерства и образования и науки РФ.

Список литературы

1. Сизяков В.М., Власов А.А., Бажин В.Ю. Стратегические задачи металлургического комплекса России. *Цветные металлы* 2016. 1, 32-38 [Sizyakov V.M., Vlasov A.A., Bazhin V.Y. Strategic objectives of the metallurgical complex of Russia. *Non-ferrous metals* 2016. (1), 32-38 (in Russian)]
2. Andresen B. The metallurgical silicon process revisited, Silicon for the Chemical and Solar Industry X: Proc. Inter. Conf. Trondheim 2010. 11-23.
3. Гасик М.И., Гасик М.М. *Электротермия кремния*. Днепропетровск: Национальная металлургическая академия Украины, 2011. 487 с. [Gasik M.I., Gasik M.M. *Electroheat silicon*. Dnepropetrovsk, Nacional'naya metallurgicheskaya akademiya Ukrainy, 2011. 487 p. (in Russian)]
4. Катков О.М. К вопросу о причинах потерь кремния при плавке в дуговой электропечи. *Известия вузов. Цветная металлургия* 1992. 5-6, 82-86 [Katkov O.M. To the question about the causes of silicon loss during melting in an electric arc furnace. *Proceedings of the universities. Non-ferrous metallurgy* 1992. 5-6, 82-86 (in Russian)]
5. Ringdalen E., Tangstad M. Reaction Mechanisms in Carbothermic Production of Silicon, Study of Selected Reactions International Smelting. *Technology Symposium TMS* 2012. 195-203.
6. Немчинова Н.В. *Поведение примесных элементов при производстве и рафинировании кремния*. М.: Академия естествознания, 2008. 237 с. [Nemchinova N.V. *Behavior of impurity elements in the production and refining of the silicon*. Moscow: Akademija estestvoznaniya, 2008, 237 p. (in Russian)]
7. Юделеви́ч И.Г., Буянова Л.М., Шелпакова И.Р. *Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты*. Новосибирск: Наука, 1980. 222 с. [Judelevich I.G., Bujanova L.M., Shelpakova I.R. *Chemical and spectral analysis of high-purity substances*. Novosibirsk: Nauka, 1980. 222 p. (in Russian)]
8. Шелпакова И.Р., Шаверина А.В. Определение примесного состава кремния (обзор). *Аналитика и контроль*, 2011, 15 (2), 141-150 [Shelpakova I.R., Shaverin A.V. Determination of impurity silicon composition (review). *Analytics and control* 2011. 15 (2), 141-150 (in Russian)]
9. Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., Барановская В.Б. Карпов Ю.А. Анализ высокочистых материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (обзор). *Западская лаборатория* 2012. 78(1), 17-30 [Karandashev V.K., Zhernokleeva K.V., Baranovska V.B., Karpov Yu. A. The analysis of high-purity materials by inductively coupled plasma mass spectrometry (Review). *Works laboratory* 2012. 78(1), 17-30 (in Russian)]
10. Немчинова Н.В., Гусева Е.А., Константинова М.В. Металлографическое исследование рафинированного технического кремния. *Вестник Иркутского государственного технического университета* 2010. 45 (5), 207-211 [Nemchinova N.V., Guseva E.A., Konstantinova M.V. Metallographic investigation of silicon refined. *Proceedings of Irkutsk State Technical University* 2010. 45 (5), 207-211 (in Russian)]
11. Непомнящих А.И., Красин Б.А., Васильева И.Е., Елисеев И.А., Еремин В.П., Федосенко В.А., Синицкий В.В. Кремний для солнечной энергетики. *Известия Томского политехнического университета* 2000. 303(2), 175-190 [Nepomnyashchikh A.I., Krasin B.A., Vasilyeva I.E., Eliseev I.A., Eremin V.P., Fedossenko V.A., Sinitckiy V.V. Silicon for solar energy]. *Proceedings of Tomsk Polytechnic University* 2000. 303 (2), 175-190 (in Russian)]

12. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Сокольников Ю.В., Пройдакова О.А., Непомнящих А.И., Васильев И.Л., Финкельштейн А.Л. Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства. *Аналитика и контроль* 2001. 5 (1), 24-34 [Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Sokolnikova Y.V., Proydakova O.A., Nepomnyashchikh A.I., Vasilyev I.L., Finkelstein A.L. Complex methods for the determination of impurities in multisilicon and products of its production. *Analytics and control* 2001. 5(1), 24-34 (in Russian)]
13. Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия). *Доклады Академии наук* 2003. 390(2), 219-223 [Vorobyov E.I., Spiridonov A.M., Nepomnyashchikh A.I., Kuzmin M.I. Very pure quartzites Eastern Sayan (Republic of Buryatia, Russia). *Reports of the Academy of Sciences* 2003. 390 (2), 219-223 (in Russian)]
14. Немчинова Н.В., Тютрин А.А., Бузикова Т.А. Исследование шлаков пирометаллургии кремнии. *Журнал СВУ. Техника и технологии* 2015. 8(4), 457-467 [Nemchinova N.V., Tiutrin A.A., Buzikova T.A. Research slags of silicon pyrometallurgy. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.* 2015. 8(4), 457-467 (in Russian)]
15. Тютрин А.А., Фереферова Т.Т. Применение современных методов анализа для исследования шлаков кремниевого производства. *Вестник Иркутского государственного технического университета* 2016. 20(9), 139-146 [Tyutrin A.A., Fereferova T.T. The use of modern methods of analysis for the study of slag silicon production. *Proceedings of Irkutsk State Technical University* 2016. 20 (9), 139-146 (in Russian)]